

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI  
(c) 1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008175479    \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 90-062480/199009  
XRAM Acc No: C90-027164  
XRPX Acc No: N90-048010

**Additive for gel electrolyte - consisting of dibenzylidene sorbitol deriv. and used for electrolytic capacitors**

Patent Assignee: MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD (MITP )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 2014506	A	19900118	JP 88154189	A	19880622		199009 B
JP 2599763	B2	19970416	JP 88154189	A	19880622	H01G-009/035	199720

Priority Applications (No Type Date): JP 8870769 A 19880324; JP 88154189 A 19880622

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 2014506	A		7			
JP 2599763	B2		6	Previous Publ.		JP 2014506

Abstract (Basic): JP 2014506 A

Gel electrolyte is gelled by adding dibenzylidene sorbitol deriv. having one ester radical, -COOR, for nuclear substn. radical, where R is 1-20C hydrocarbon radical.

USE/ADVANTAGE - The gel electrolyte is used for the electrolytic condenser, electric double layer condenser, Li cells, polymer cells, electrochromic display. Leakage of electrolyte can be reduced without lowering conductivity of the electrolyte.

In an example: (1) Gamma-butyrolacetone/hydrogen tetramethyl ammonium phthalate (20 wt.%) was prepd. for electrolyte of the aluminum electrolyte condenser. 1 wt.% of 1,3:2,4-bis(p-methoxy carbonyl benzylidene)sorbitol was added to the electrolyte and cooled. Conductivity of the electrolyte was 9.6 mS/cm. (2) 1 wt.% of 1,3:2,4-(p-butoxy carbonyl dibenzylidene) sorbitol was used as the additive. (3) N,N-dimethylformamide/ maleic ester of hydrogen tetraethyl ammonium (20 wt.%) was prepd. for electrolyte of the condenser. 2 wt.% of 1,3:2,4-bis(p-methoxy carbonyl benzylidene)sorbitol was added for gelation. Conductivity of the electrolyte was 19.0 mS/cm.

/3

Title Terms: ADDITIVE; GEL; ELECTROLYTIC; CONSIST; DI; BENZYLIDENE; SORBITOL; DERIVATIVE; ELECTROLYTIC; CAPACITOR

Derwent Class: E13; L03

International Patent Class (Main): H01G-009/035

International Patent Class (Additional): C07D-493/04; H01G-009/02;

H01G-009/038; H01M-006/22; H01M-010/40

File Segment: CPI

RECEIVED  
FEB 10 2000  
TC 1700 MAIL ROOM

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2599763号

(45)発行日 平成9年(1997)4月16日

(24)登録日 平成9年(1997)1月9日

(51)Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/035			H 0 1 G 9/02	3 1 1
9/038			H 0 1 M 6/22	C
H 0 1 M 6/22			10/40	A
10/40			C 0 7 D 493/04	1 0 1 D
// C 0 7 D 493/04	1 0 1		H 0 1 G 9/00	3 0 1 D
請求項の数1(全 6 頁)				

(21)出願番号 特願昭63-154189

(22)出願日 昭和63年(1988)6月22日

(65)公開番号 特開平2-14506

(43)公開日 平成2年(1990)1月18日

(31)優先権主張番号 特願昭63-70769

(32)優先日 昭63(1988)3月24日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(73)特許権者 999999999

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 皆藤 光雅

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社中央研究所内

(72)発明者 宇恵 誠

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社中央研究所内

(72)発明者 森 彰一郎

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

審査官 大澤 孝次

(56)参考文献 特開 昭50-66761 (J P, A)

特開 昭59-117209 (J P, A)

(54)【発明の名称】 ゲル状電解液

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】核置換基としてのエステル基-COORを少なくとも1個有するジベンジリデンソルビトール誘導体を添加してゲル化させてなるゲル状電解液。(但し、上記のエステル基の式中、Rは、炭素数1~20の炭化水素基を表わす。)

【発明の詳細な説明】

〔発明の背景〕

産業上の利用分野

本発明は、電気化学的デバイスに使用する電解液に関するものである。さらに具体的には、本発明は、電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、リチウム一次、二次電池、ポリマー電池およびエレクトロクロミックディスプレイ等に使用するゲル状電解液に関するものである。従来の技術

2

電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、リチウム一次、二次電池、ポリマー電池およびエレクトロクロミックディスプレイ等の電気化学的デバイスには、非水系の電解液が使用されている。しかしながら、電解液が液体であるため、封口部より液漏れすることがあり、特性劣化を引き起こすばかりでなく、安全性も問題である。

耐漏液の観点より、固体電解質も知られているが、イオン電導度が電解液より1~2桁低く、実用化の障害となっている。

そこで、電解液にゲル化剤を添加して、ゲル状にすることにより、耐漏液性を改善するとともに、高電導性を維持することが試みられている。

このようなゲル化剤として、ゼラチン、寒天、砂糖、蛋白質、セルロース等の天然物の他、糖の誘導体やポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチ

3

レンオキシド、ポリメトキシナイロン等の合成高分子が知られている。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、上記のような高分子ゲル化剤は、電解液をゲル化するために、多量添加せねばならず、そのため、得られたゲル状電解液の電導度がもとの電解液に比し著しく低いという欠点があった。特開昭48-45858号公報および特開昭50-66761号公報にはアルミニウム電解コンデンサに対して、特開昭49-70139号公報および特開昭60-163373号公報にはリチウム電池に対して、それぞれジベンジリデン-ソルビトールでゲル化した電解液の使用が開示されているが、本発明者らの知る限りではまだ電導度が充分でない。

〔発明の概要〕

課題を解決するための手段

本発明者らは、少量の添加で電解液をゲル化し、電導度をできるだけ低下させないゲル化剤を見出すべく鋭意検討を行ない、エステル基を持つジベンジリデンソルビトール誘導体が高いゲル化能を有することを見出し、本発明を完成した。

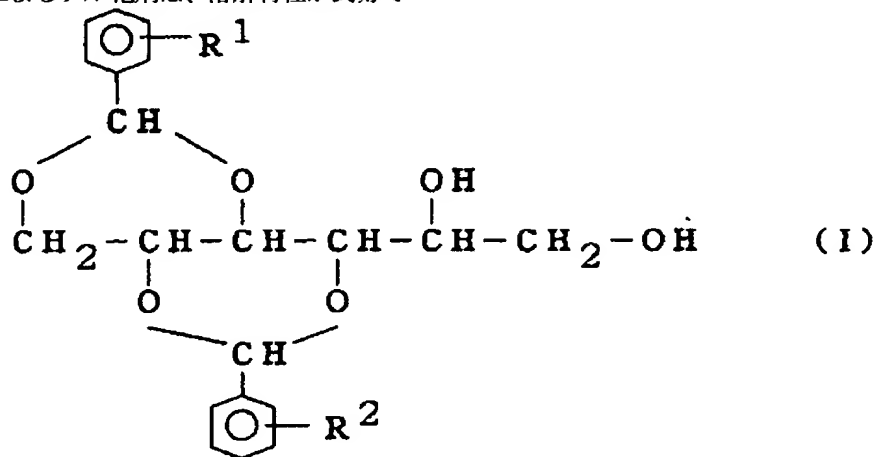
即ち、本発明によるゲル状電解液は、核置換基としてのエステル基-COORを少なくとも1個有するジベンジリデンソルビトール誘導体を添加してゲル化させてなるものである。

(但し、上記のエステル基式中、Rは、炭素数1~20の炭化水素基を表わす。)

発明の効果

本発明で使用するゲル化剤は、1重量%程度の添加で電解液をゲル化させることが可能であるため、電導度の低下が余りなく、従って、電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、リチウム一次、二次電池、ポリマー電池およびエレクトロクロミックディスプレイ等の電気化学的デバイスの電気特性を低下させることなく耐漏液性を改善することができる。

しかも、本発明によるゲル化剤は、溶解特性が良好で\*



(ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ(1)-COOR(※50※は、前記した通り、炭素数1~20の炭化水素残基、具体

4

\*あって、ゲル化の作業性がすぐれている。すなわち、一般にゲル化能の高いゲル化剤を用いる場合は、ゲル化前処理、すなわち、ゲル化剤を一旦電解液に溶解させる工程、において溶解性が良くないという難点があるところ、本発明によるゲル化剤はゲル化能が高いにもかかわらず、溶解性が良好であるので、一般にゲル化剤の加熱溶解および冷却固化からなるゲル化操作は容易である。電解液のゲル化により、作業性が向上し、近年のデバイスの小型化、軽量化、薄型化、積層化の要求に答えることができるので、本発明は工業的および実用的価値の大きなものである。

〔発明の具体的説明〕

ゲル化剤

本発明において使用するゲル化剤は、核置換基としてのエステル基-COORを少なくとも1個有するジベンジリデンソルビトール誘導体である。

ここで、基本的骨格であるジベンジリデンソルビトールは、1モルのソルビトールと2モルのベンズアルデヒドとの縮合によって形成させたものに相当する。2モルのベンズアルデヒドと縮合するソルビトールの水酸基は、1,3および2,4であることがふつうである。

そして、このジベンジリデンソルビトール誘導体が核置換基としてのエステル基-COORを少なくとも1個有するものであるということは、このエステル基が複数個たとえば2個存在していてベンジリデン基の一方のベンゼン核にのみ、あるいは好ましくは双方のベンゼン核に、結合していてもよいということを意味するだけでなく(その場合の複数個のRは同一でも異なってもよい)ベンジリデン基のベンゼン核は合目的な任意の置換基によって置換されることにに関して放任されていることを意味する。

従って、本発明によるゲル化剤の代表的なものは、下式(I)で示されるジベンジリデンソルビトール誘導体である。

5

的には、炭素数1~20、好ましくは1~8、のアルキル基、炭素数6~20、好ましくは6~14、のアリール基、または炭素数7~20、好ましくは7~15、のアラルキル基、を示す。なお、本発明でRに関して「アリール基」ならびに「アラルキル基」のアリール部分はアルカリル基たとえばトリル基を包含するものとする。

(2) 炭素数1~8、好ましくは1~4、のアルキル基、(3) アルキル部分の炭素数が1~8、好ましくは1~4、のアルコキシ基、(4) 水酸基、(5) 塩素原子および(6) 水素原子(すなわち、非置換)からなる群から選ばれた基または原子である。ただし、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の少なくとも一方は-COORである。

本発明での代表的なゲル化剤は式(I)が示すようにR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が各1個のものが代表的であるが、本発明の趣旨に沿う限りR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は各複数個存在するものであってもよい。

この化合物は、従来のジベンジリデンソルビトールのベンゼン核にエステル基を導入したものに相当する。本発明は、このエステル基の導入によってゲル化能を向上させたものである。

前記の式(I)で基R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の置換位はo-, m-, およびp-いずれでも良い(共にp-位であるものが代表的である)。R<sub>1</sub>(およびR<sub>2</sub>)が、-COORの場合のRの具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、シクロヘキシル、フェニル、トリル、ナフチル基等を例示することができる。本発明の好ましい具体例の一つはR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が共にCOORであるものであるが、その場合の2個のRが同一でも異なってもよいことは前記したところである。R<sup>1</sup>(およびR<sup>2</sup>)がアルキル基の場合の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、シクロヘキシル基等を、アルコキシ基の場合の具体例としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、シクロヘキシルオキシ基等を、例示することができる。

#### 電解液

上記のゲル化剤によってゲル化させるべき電解液としては、種々の溶媒、陽イオンおよび陰イオンの組み合わせがありうる。具体例としては、下記のを例示することができる。

まず、溶媒としては、(イ) N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジン等のアミド溶媒、(ロ) N-メチルオキサゾリジン等のカルバメート溶媒、(ハ) N,N'-ジメチルイミダゾリジン等のユレア溶媒、(ニ) γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等のラクトン溶媒、(ホ) エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等のカーボネート溶媒、(ヘ) エチレングリコール、メチルセロソルブ等のアルコール溶媒、

(ホ) スルホラン、3-メチルスルホラン等のスルホラ

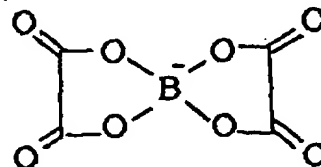
6

ン溶媒、(ヘ) アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等のニトリル溶媒、(ト) トリメチルホスフェート等のホスフェート溶媒、(チ) 1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン等のエーテル溶媒、および(リ) ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素溶媒の単独あるいは混合溶媒を例示することができる。また、上記有機溶媒と水との混合溶媒も使用することができる。

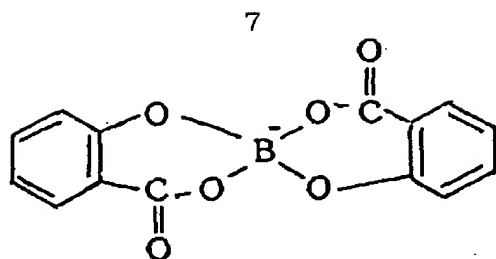
陽イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の金属イオン、アンモニウムイオン、アルキル基、アリール基、アラルキル基等で置換された一級、二級、三級あるいは四級アンモニウムイオン、四級ホスホニウムイオン、四級アルソニウムイオン、四級スチボニウムイオン、インミニウムイオン、オキソニウムイオン、スルホニウムイオン、およびカルボニウムイオン等を挙げることができる。これらの有機陽イオンは、脂肪族、脂環式あるいは芳香族いずれの構造のものでも良い。具体的には、例えば、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、N,N-ジメチルピロリジニウム、N-メチル-N-エチルピロリジニウム、N,N-ジメチルピペリジニウム、N,N-ジメチルモルホリニウム、N,N-ペンタメチレンピペリジニウム、1,5-ジアザビシクロ-[4,3,0]-5-ノネニウム、N-エチルピリジニウム、1,3-ジメチルイミダゾリウム等がある。

陰イオンとしては、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>、GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup>、BiOCl<sub>10</sub><sup>2-</sup>、ClSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、FSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>等のハロゲン元素を含む酸性の著しく強い強酸の陰イオン、S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SCN<sup>-</sup>、CNS<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等の強酸の陰イオン、硼酸、炭酸、珪酸、燐酸等の弱酸の陰イオン等、上記無機イオンの他、蟻酸、酢酸、マレイン酸、シトラコン酸、アジピン酸、アゼライン酸、安息香酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸等の有機カルボン酸の陰イオン、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等のスルホン酸の陰イオン、ピクリン酸陰イオン等の有機陰イオンがあげられる。また、BMe<sub>4</sub><sup>-</sup>、BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>、BEt<sub>3</sub>

(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N)<sup>-</sup>、



50



等の硼素化合物の陰イオン等の例示することができる  
(上式中、Me=メチル、Ph=フェニル、Et=エチル)。

上記、溶媒、陽イオンおよび陰イオンの組み合わせは無  
数に考えられる。組合せは各電気化学的デバイスにより  
要求性能が異なり、具体的にはアルミニウム電解コンデ  
ンサにはエチレングリコール/アンモニウム/硼酸、ア  
ジピン酸、γ-ブチロラクトン/四級アンモニウム/フ  
タル酸、マレイン酸等が、電気二重層コンデンサにはプ  
ロピレンカーボネート/四級アンモニウム、四級ホスホ  
ニウム/BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>等が、Li一次、二次電池およびポリ  
マー電池にはプロピレンカーボネート、1,2-ジメトキ  
シエタン混合溶媒/Li<sup>+</sup>/ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、γ-ブチロラクトン/Li<sup>+</sup>  
/BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、等が、エレクトロクロミックディスプレイには  
プロピレンカーボネート(含水)/Li<sup>+</sup>/ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、等が多用  
されている。

上記のいずれの電気化学的デバイスも電解液の電導度  
が高い事が共通的に要求される。すなわち、各種の電気  
特性、たとえば電解コンデンサでは低損失および低イン  
ピーダンス、電気二重層コンデンサ、Li一次、二次電池  
およびポリマー電池では大出力電流および高端子電圧、  
エレクトロクロミックディスプレイでは高応答速度とい  
う電気特性が、いずれも電解液の電導等に支配されるか  
らである。

本発明で使用するゲル化剤は、上記の種々の組み合せ  
の電解液のいずれをも少量の添加でゲル化させ、余り電  
導度を低下させることなく、上記電気化学的デバイスの  
耐漏液性を改善することができる。

本発明で使用するゲル化剤の使用量は、本発明の効果  
が認められる限り任意であるが、一般に基となる電解液  
に対して0.5重量%から20重量%程度である。目的の電  
導度とゲルの機械的強度等の兼ね合いで、最適な濃度を  
選択することができるが、一般的に1~10重量%がより  
好ましい範囲である。

#### 実験例

##### 実施例1

低圧アルミニウム電解コンデンサ用の電解液として、  
γ-ブチロラクトン/フタル酸水素テトラメチルアンモ  
ニウム(20重量%)を調製した。この系での25℃におけ  
る電導度は10.0mS/cm、+、-組のアルミニウム平滑  
箔に5mA/cm<sup>2</sup>の定電流を印加した時の火花電圧は90Vであ  
った。

この電解液に対し、1重量%の1,3:2,4-ビス(p-  
メトキシカルボニルベンジリデン)ソルビトール〔一般

8

式(I)において、R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=COOCH<sub>3</sub>(p)の構造〕を添  
加し、加熱溶解させてから放冷すると透明なゲルが得ら  
れ、電導度および火花電圧はそれぞれ9.6mS/cmおよび90  
Vであった。

さらに、ゲル化剤の添加量を変化させた時の電導度  
は、第1図に示す通りであった。

##### 比較例1

実施例1と同じ電解液で、ゲル化剤を1,3:2,4-ジベン  
ンジリデンソルビトール〔一般式(I)において、R<sub>1</sub>お  
よびR<sub>2</sub>をそれぞれ-Hに代えた構造〕に変えて実験を行  
なったが、10重量%添加しないと、電解液はゲル化せ  
ず、その時の電導度および火花電圧はそれぞれ7.0mS/cm  
および90Vであった。ゲル化剤の添加量を変化させた時  
の電導度は、第1図に示す通りであった。

##### 実施例2および比較例2

実施例1および比較例1の電解液を含浸させた25V/1m  
Fのアルミニウム電解コンデンサを作成し、120Hzにおけ  
る静電容量Cおよび誘電正接tan δを測定した。得られ  
た結果は第2~3図に示した通りであって、ゲル状にな  
っても、アルミ電極との密着性が低下して静電容量が低  
下することは認められなかった。また、本発明(実施例  
2)のコンデンサの方が低い誘電正接を示し、高特性の  
コンデンサが得られた。

##### 実施例3

実施例1と同じ電解液で、ゲル化剤として1重量%の  
1,3:2,4-(p-ブトキシカルボニルベンジリデン)  
ソルビトール〔一般式(I)において、R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=COOC<sub>4</sub>H  
<sub>9</sub>(p)の構造〕を使用した。得られたゲルは9.4mS/cm  
の電導度を示した。

##### 実施例4

低圧アルミニウム電解コンデンサ用の電解液として、  
N,N-ジメチルホルムアミド/マレイン酸水素テトラエ  
チルアンモニウム(20重量%)を調製した。この系の25  
℃における電導度は20.4mS/cmであった。

この電解液に対し、2重量%の1,3:2,4-ビス(p-  
メトキシカルボニルベンジリデン)ソルビトールを添加  
してゲル化させた。電導度は、19.0mS/cmであった。

##### 比較例3

実施例4と同じ電解液で、ゲル化剤を1,3:2,4-ジベン  
ンジリデンソルビトールに変えて20重量%添加したが、  
ゲル化しなかった。

##### 実施例5

高圧アルミニウム電解コンデンサ用の電解液として、  
エチレングリコール/硼酸アンモニウム(10重量%)を  
調製した。水分は約8%であり、25℃における電導度は  
1.03mS/cmであった。

この電解液に対し、1重量%の1,3:2,4-ビス(p-  
メトキシカルボニルベンジリデン)ソルビトールを添加  
してゲル化させた。電導度は、0.99mS/cmであった。

##### 実施例6

電気二重層コンデンサ用の電解液として、プロピレンカーボネート／硼化テトラエチレンアンモニウム (0.65M) を調製した。この系の25℃における電導度は10.8mS/cmであった。

この電解液に対し、1重量%の1,3:2,4-ビス (p-メトキシカルボニルベンジリデン) ソルビトールを添加してゲルさせた。電導度は、10.3mS/cmであった。また、グラッシーカーボン電極を用いてこのゲルの分解電圧を測定したところ、約6Vの電位窓を有し、電気化学的に安定であった。

#### 実施例7

弗化カーボン／リチウム電池用の電解液として、γ-ブチロラクトン／硼化リチウム (1M) を調製した。この系の25℃における電導度は7.5mS/cmであった。

この電解液に対し、1重量%の1,3:2,4-ビス (p-メトキシカルボニルベンジリデン) ソルビトールを添加してゲル化させた。電導度は、7.2mS/cmであった。また、リチウム金属をこのゲルの中に入れて反応性を調べたが、ガスの発生、着色等は認められず、安定であった。

#### 比較例4

実施例7と同じ電解液で、ゲル化剤を1,3:2,4-ジベンジリデンソルビトールに変えて10重量%添加したが、ゲル化しなかった。

#### 実施例8

二酸化マンガン／リチウム電池用の電解液として、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタン混合溶媒 (体積比1:1) / 過塩素酸リチウム (1M) を調製した。この系の25℃における電導度は13.5mS/cmであった。

この電解液に対し、1重量%の1,3:2,4-ビス (p-メトキシカルボニルベンジリデン) ソルビトールを添加してゲル化させた。電導度は、12.3mS/cmであった。また、リチウム金属をこのゲルの中に入れて反応性を調べたが、ガスの発生、着色等は認められず、安定であった。

#### 実施例9

エレクトロクロミックディスプレイ用の電解液として、プロピレンカーボネート／過塩素酸リチウム (1M) を調製した。水分は0.2重量%であり、25℃における電導度は5.4mS/cmであった。

この電解液に対し、1重量%の1,3:2,4-ビス (p-メトキシカルボニルベンジリデン) ソルビトールを添加してゲル化させた。電導度は、5.1mS/cmであり、透過型ディスプレイに使用できる透明なゲルであった。

#### 実施例10

実施例1で用いたのと同じ電解液に対し、2重量%の1,3- (p-メトキシカルボニルベンジリデン) -2,4-ベンジリデンソルビトール [一般式 (I) において  $R_1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$  (p),  $R_2 = \text{H}$  (p) である化合物] を添加し、

加熱溶解させてから放冷すると透明なゲルが得られ電導度及び火花電圧はそれぞれ9.4mS/cmおよび90Vであった。

#### 実施例11

実施例10で用いたのと同じ電解液に対し、2重量%の1,3- (p-メトキシカルボニルベンジリデン) -2,4- (p-メチルベンジリデン) ソルビトール [一般式 (I) において、 $R_1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$  (p),  $R_2 = \text{CH}_3$  (p) である化合物] を添加し、加熱溶解させてから放冷すると半透明なゲルが得られ、電導度及び火花電圧はそれぞれ、9.2mS/cm<sup>2</sup> および90Vであった。

#### 実施例12

低圧アルミニウム電解コンデンサ用電解液としてN,N-ジメチルホルムアミド／マレイン酸水素テトラエチルアンモニウム (20重量%) を調製した。この系の25℃における電導度は、20.4mS/cmであった。

この電解液に対し、5重量%の1,3- (p-メトキシカルボニル) -2,4-ベンジリデンソルビトールを添加して、ゲル化させた。このときの電導度は、17.6mS/cmであった。

#### 実施例13

実施例12で用いたのと同じ電解液に対し、5重量%の1,3- (p-メトキシカルボニルベンジリデン) -2,4- (p-メチルベンジリデン) ソルビトールを添加して、ゲル化させた。この時の電導度は、17.5mS/cmであった。

#### 実施例14

二酸化マンガン／リチウム電池用の電解液として、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタン混合溶媒 (体積比1:1) / 過塩素酸リチウム (1M溶液) を調製した。この系の25℃における電導度は、13.5mS/cmであった。

この電解液に対し、1重量%の1,3- (p-メトキシカルボニルベンジリデン) -2,4-ジベンジリデンソルビトールを添加して、ゲル化させた。この時の電導度は12.9mS/cmであった。また、リチウム金属をこのゲルの中に入れて反応性を調べたが、ガスの発生、着色は認められず、安定であった。

#### 実施例15

実施例14で用いたのと同じ電解液に対し、1重量%の1,3- (p-メトキシカルボニルベンジリデン) -2,4- (p-メチルベンジリデン) ソルビトールを添加して、ゲル化させた。この時の電導度は、12.6mS/cmであった。また、リチウム金属をこのゲルの中に入れて反応性を調べたが、ガスの発生、着色は認められなかった。

#### 実施例16,17

実施例1で用いたのと同じ電解液に対し、2重量%の1,3- (p-メトキシカルボニルベンジリデン) -2,4- (p-ヒドロキシベンジリデン) ソルビトールおよび1,3- (p-メトキシカルボニルベンジリデン) -2,4-

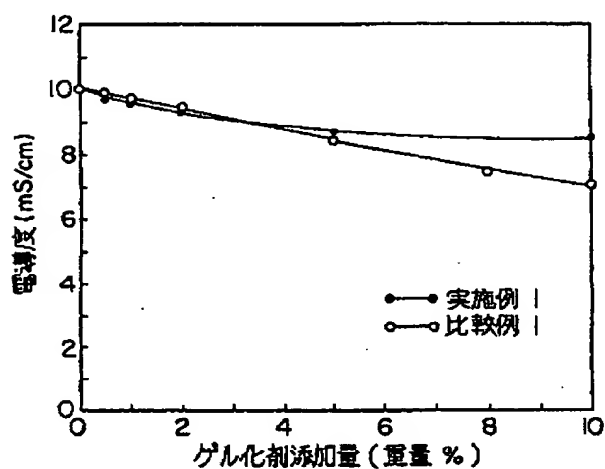
11

(p-クロロベンジリデン) ソルビトールをそれぞれ添加して、ゲル化させた。この時の電導度は、それぞれ9.2mS/cmおよび9.0mS/cmであった。

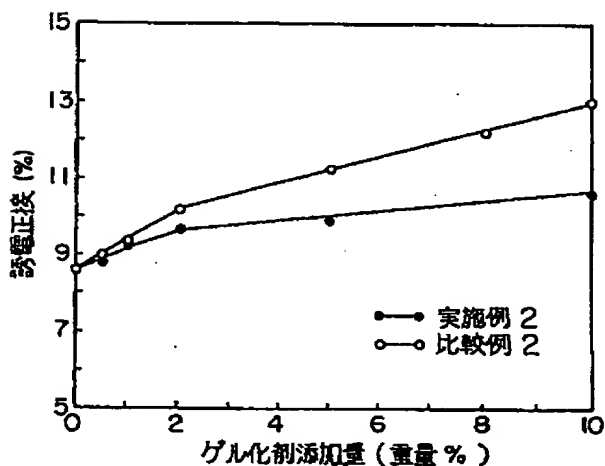
【図面の簡単な説明】

第1図はγ-ブチロラクトン/フタル酸水素テトラエチルアンモニウム(20重量%)に加えるゲル化剤の量を変

【第1図】



【第3図】



12

化させたときの電導度の変化を示したグラフである。第2図および第3図は、それぞれ上記電解液を使用したアルミニウム電解コンデンサの静電容量と誘電正接の値をそれぞれゲル化剤の添加量に対してプロットしたグラフである。

【第2図】

